

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Marino Habulan

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Nanošenje sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajući čelik

Mentor:

Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Student:

Marino Habulan

Zagreb, 2014.

Izjavljujem da sam završni rad izradio samostalno, uz stručnu pomoć prof.dr.sc. Lidije Ćurković. Prilikom izrade rada koristio sam se znanjem stečenim tijekom dosadašnjeg studija te navedenom literaturom. Prije svega se zahvaljujem mentorici, prof.dr.sc. Lidiji Ćurković na strpljivosti, pomoći i sugestijama prilikom izrade završnog rada. Zahvaljujem se također Ani Bezmalinović, inž. na pomoći prilikom izvedbe eksperimentalnog dijela rada, te Marijani Majić, inž. na brojnim konzultacijama. Posebnu zahvalu izražavam svim profesorima koji su proteklih godina neumorno prenosili znanje i trudili se oko moga napredovanja u školovanju. Na kraju, zahvaljujem svojim roditeljima Mladenki i Marinku, rodbini i prijateljima na obogaćivanju života samim postojanjem, na podršci, smijehu, motivaciji, razumijevanju i ljubavi koje su mi pružili tijekom dosadašnjeg studija.

Marino Habulan

SADRŽAJ

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Osnovni pojmovi	3
2.2. Nanotehnologija.....	4
2.2.1. Nanostrukturirani materijali.....	6
2.3. Postupci modificiranja i prevlačenja površina.....	7
2.4. Sol-gel proces	8
2.5. Sol-gel postupak	9
2.6. Prednosti i nedostaci sol-gel postupka.....	11
2.7. Primjena sol-gel prevlaka	13
2.8. Postupci prevlačenja sol-gel postupkom	14
2.8.1. Uranjanje (dip coating)	15
2.8.2. Naštrcavanje (spray coating).....	16
2.8.3. Izlijevanje (flow coating)	16
2.8.4. Rotiranje (spin coating).....	17
2.8.5. Kapilarno prevlačenje (capillary coating)	18
2.8.6. Nove modifikacije postupka uranjanja	19
2.9. Tehnička keramika	19
2.9.1. Oksidna keramika	20
2.9.2. Cirkonijska oksidna keramika (ZrO_2)	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. Priprava podloge podloge	25
3.2. Priprava sola	26
3.3. Postupak nanošenja sol-gel filmova	27
3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel ZrO_2 filmova.....	28

3.4.1. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)- kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP)	28
4. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE	32
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA:.....	37

POPIS SLIKA

Slika 1. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [9].	7
Slika 2. Postupak pripreme keramike sol-gel postupkom bez visokotemperaturnog taljenja te dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor [10].	8
Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela [11].	9
Slika 4. Jednadžbe reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode na primjeru SiO_2 praha [5].	10
Slika 5. Mogućnosti primjene sol-gel tehnologije [13].	13
Slika 6. Tijek sol-gel postupka [14].	14
Slika 7. Sol-gel postupak uranjanja [5].	15
Slika 8. Prikaz procesa geliranja isparavanjem otapala i destabilizacijom sola [5].	15
Slika 9. Faze u formiranju sol-gel filmova [5].	16
Slika 10. Sol-gel postupak izlijevanja [5].	17
Slika 11. Sol-gel postupak rotiranja [5].	18
Slika 12. Sol-gel postupak kapilarnog prevlačenja [5].	18
Slika 13. Uranjanje pod kutem (lijevo), uranjanje i okretanje (desno) [5].	19
Slika 14. Cirkonijev oksid: kubična, tetragonska i monoklinska kristalna rešetka (svijetle kuglice = Zr, tamne kuglice = O)[17].	21
Slika 15. Mikrostruktura djelomično stabiliziranog cirkonijeva oksida [17].	22
Slika 16. Mikrostruktura polikristalnog tetragonskog cirkonijeva oksida [17].	23
Slika 17. Nanostruktura polikristalnog tetragonskog cirkonijeva oksida [17].	24
Slika 18. Uranjanje čelične pločice u sol.	28
Slika 19. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco [89].	29
Slika 20. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize [18].	30
Slika 21. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [18].	30
Slika 22. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku: ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata o dubini (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 500 °C, etanol kao otapalo).	33
Slika 23. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel ZrO_2 filmova na nehrđajućem čeliku: ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata o dubini (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 700 °C, propanolom kao otapalo).	34

POPIS TABLICA

Tablica 1. Sol-gel prevlake za zaštitu od korozije i čelične podloge na koje su nanesene.	12
Tablica 2. Kemijski sastav osnovnog materijala (podloge) od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima (w , %).	25
Tablica 3. Reagensi korišteni za pripravu sola.	26
Tablica 4. Debljina sol-gel ZrO_2 filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 500 °C i 700 °C.	35

POPIS OZNAKA

m	Kg	masa
$at.$	%	atomski udio
w	%	maseni udio
T	K	termodinamička temperatura

SAŽETAK

Kako bi se poboljšala svojstva metalnih materijala razvijene su različite vrste prevlaka i razne tehnologije njihovog nanošenja na materijal podloge. U ovom radu opisan je postupak nanošenja ZrO_2 tankih nanostrukturiranih keramičkih filmova s jednim, tri i pet slojeva na podloge od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), sol-gel tehnikom postupka uranjanja. Prije nanošenja filmova pripremljene su čelične podloge i sol. Za pripravu sola korišten je cirkonijev butoksid ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$) kao prekursor, propanol i etanol kao otapala, uz dodatak itrijacetata hidrata kao katalizatora te acetilacetona za peptizaciju. Nakon priprave sola provedeno je nanošenje filmova postupkom uranjanja u sol, sušenje te kalciniranje na temperaturi od 500°C (otapalo: etanol) i 700°C (otapalo: propanol). Zatim je provedena kvantitativna dubinska profilna analiza filmova optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem (GD-OES).

Rezultati ispitivanja pokazali su da se debljina nanesenih filmova ZrO_2 u nanometrima povećava što je veći broj nanesenih slojeva te što je veća temperatura kalciniranja.

1. UVOD

U dinamičkom svijetu punom potražnji i visokih zahtijeva, efikasnost, produktivnost i generalna dobit na što manju potrošnju su ne samo poželjni, već i nužni na bilo kojem području, bilo društvenom, bilo gospodarskom. Povećanje životnog standarda i broja stanovnika neke zemlje usko je povezana, ako ne i posljedica gospodarskog razvoja, što se na svjetskoj razini jasno očitava najviše na primjerima prve i druge industrijske revolucije, nakon čega dolazi i do raznih društvenih revolucija. Inovativnost u tehnologiji, dakle, značajno utječe na društveni poredak i status, kako pojedinca, tako i čitavih zajednica. Napredak u tehnološkom svijetu teži ka što većoj iskoristivosti u što manjim „paketima“, što znači da se dimenzije uređaja, konstrukcija, time i masa, a da se svojstva poboljšavaju. Zbog značajne kompleksnosti izvedaba i uporabe novih tehnologija, troškovi znaju narasti, no dobit je uz kvalitetnu ekonomsku politiku i poznavanje tržišta zagarantirana. No prije dobiti, naravno da se gleda na što veću funkcionalnost. U strojarstvu cijela ova priča kreće od odabira i obrade materijala.

Evolucija obrade materijala, bilo fizikalne, bilo kemijske naravi, s vremenom se koncentrirala na sve manje komponente koje poboljšavaju eksploatacijska i druga svojstva. Prije svega se ovdje radi o obradi površine nanošenjem prevlaka na podlogu. Svaki od tih postupaka ima svoje posebnosti koje utječu na strukturu i svojstva prevlaka. Zbog toga se isti materijal prevlake može sasvim drugačije ponašati u primjeni, s obzirom na to kojim je postupkom nanesen na podlogu. U najnovijoj eri inženjerstva materijala sve se više okrećemo manipulaciji svojstava na razini „nano“ čestica. Nanostrukturirani (nanofazni) materijali su oni materijali čije su dimenzije faza (čestica praška, zrna strukture ili proizvedenih slojeva) reda veličine od nekoliko do stotinjak nanometara. Nanotehnologije pružaju mnogobrojne mogućnosti razvoja materijala poboljšanih svojstava za primjene u elektronici, strojarstvu, kemijskom inženjerstvu, mikrobiološkim i biomedicinskim područjima. Tako npr. mnogo sitnija zrna u strukturi rezultiraju većom gustoćom, nekoliko puta višim vrijednostima mehaničkih svojstava (čvrstoće, tvrdoće, duktilnosti i sl.), kao i neočekivanim kombinacijama drugih svojstava. Tako metali mogu postati poluvodiči ili mijenjati izvornu boju, keramika postati savitljiva ili prozirna.

Možda najveći problem koji s kojim se suočavamo u tehničkom i tehnološkom svijetu je korozija. Štoviše, korozija može značajno utjecati i na gospodarsku situaciju. Najbolji

primjer možemo naći u jednoj od tehnološki najrazvijenijoj državi, Sjedinjenim Američkim Državama. Prema istraživanju NACE Internationala za 2003. godinu u SAD-u, štete izravno ili neizravno uzrokovane korozijom iznosile su više od 3% BDP-a, što je u konačnici prema proračunu za tu godinu iznosilo 276 milijardi američkih dolara. Posljednja istraživanja su pokazala da je isti problem u protekloj, 2013. godini premašio 6% BDP-a, što je u proračunu iznosilo više od 900 milijardi američkih dolara.[1] Nadalje, brojnim analizama je utvrđeno da korozija uzrokuje 29% oštećenja na industrijskim pogonima. Korozija se ne može izbjeći, ali se njen štetan učinak na materijal može odgoditi ili umanjiti primjenom neke od metoda zaštite od korozije. Neki konstrukcijski dijelovi se u svrhu bolje korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje, prevlače tankim, ali vrlo tvrdim slojevima oksidne keramike. Postoji nekoliko najčešćih postupaka nanošenja takvih zaštitnih slojeva na površinu metalnog materijala kao što su postupci kemijskog prevlačenja iz parne faze (CVD postupci) i fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD postupci), elektrodepozicija, plazma nastrcavanje te sol-gel postupak nanošenja.

Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni filmovi koji imaju izvrsnu kemijsku stabilnost i otporni su na koroziju. Tanki nanostrukturirani keramički filmovi, koji se mogu dobiti ovom tehnologijom, zanimljivi su zbog svojih dobrih svojstava kao što su visoka tvrdoća, kemijska postojanost, otpornost na trošenje, visoki indeks loma, fotoelektrokemijska, antibakterijska svojstva, vodootpornost itd. Značajno je također što je sol-gel metoda ekološki prihvatljiva tehnika površinske zaštite, što znači smanjenje uporaba toksičnih prevlaka koje se koriste u svrhu povećanja korozijske otpornosti metalnih materijala. Ali, obzirom da je sol-gel tehnika još u početnoj fazi, praktična primjena još nije toliko istražena niti rasprostranjena, ali zbog toga se povećava broj stručnjaka i analitičara koji se posvećuju tom području obzirom da dosadašnja saznanja pokazuju mnoga korisna svojstva, te potencijalno mnogo širi spektar uporabe.

Najbitnije svojstvo tih modernih tehnika prevlačenja površina temeljene na nanotehnologiji je mogućnost primjene na podlogama od različitih materijala, čime dobivamo razne komponentne dijelove za uporabu sa izuzetnim svojstvima. U brojnim istraživanjima, sol-gel prevlake i filmovi pokazali su odličnu kemijsku stabilnost, te na taj način poboljšavaju kemijsku postojanost materijala podloge.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Osnovni pojmovi

Za lakše razumijevanje daljnjeg teksta potrebno je najprije obrazložiti nekoliko pojmova:

Sol-gel tehnologija uključuje nastajanje anorganskih mreža iz **koloidne** otopine koju nazivamo **sol**, preko geliranja sola do formiranja mreže u kontinuiranoj tekućoj fazi (**gel**).

Sol je koloidna suspenzija krutih čestica u tekućoj fazi.

Gel je krutina čije su pore ispunjene kapljevitom fazom koja nastaje kada se koloidne čestice povežu u umreženu strukturu. Definira se još i kao dvokomponentni sustav polukrutih svojstava.

Koloid je heterogena smjesa disperzirane faze i disperznog sredstva koje vizualno djeluje kao homogena otopina (heterogena smjesa je smjesa dviju faza dok otopina predstavlja jednu fazu). Koloidne čestice disperzirane faze moraju imati najmanje jednu dimenziju u rasponu od 1 nm do 1 μm .

Prekursor je polazni materijal za sintezu **koloida**, a sastoji se od metalnih iona okruženih reaktivnim **ligandima**. Prekursori su metalni **alkoksidi** (alkoksidi silicija, aluminijski, titana, cirkonij) ili metalni kloridi koji u procesu prolaze kroz hidrolitičke ili polikondenzacijske reakcije.

Alkoksidi su organski spojevi koji se koriste kao vrlo jake baze. Dobri su nukleofili i brzo reagiraju s vodom. Dobivaju se u reakciji metala s alkoholom ili fenolom pri čemu se na atom kisika veže metal [2]. Upotrebljavaju se kao reagensi za uvođenje RO-skupine u molekulu. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani, kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan [3]. Osim metalnih alkoksida, kao prekursori se mogu koristiti i anorganske soli ili soli organskih kiselina.

Ligandi su molekule ili ioni koji se s centralnim metalnim ionom vežu u kompleks dijeleći jedan ili više elektronskih parova. Vezanjem liganda, centralni atom se približava elektronskoj konfiguraciji plemenitog plina.

Disperzni sustav je sustav u kojem je jedna tvar (disperzna faza) jednoliko razdijeljena u drugoj tvari (disperzno sredstvo). Disperzni sustavi mogu se podijeliti prema

veličini čestica, pa razlikujemo: molekularne disperzije (veličina čestica < 1 nm), koloidne disperzije (veličina čestica 1-1000 nm) i grube disperzije (veličina čestica > 1000 nm).

2.2. Nanotehnologija

Na Kalifornijskom Institutu za Tehnologiju, 29. prosinca 1959, američki fizičar, a nešto kasnije i nobelovac (1965) Richard P. Feynman je održao govor na godišnjem sastanku Američkog udruženja fizičara, govor koji je bio začetak niza znanstvenih predavanja tijekom dvadesetog stoljeća pod nazivom "Postoji mnogo prostora na dnu". Na tom predavanju, on je prezentirao tehničku viziju ekstremne minijaturizacije, nekoliko godina prije nego je riječ čip službeno postala dio rječnika i leksikona, te je govorio o problemu rukovanja i upravljanja stvarima u malom mjerilu. Vodeći se već postojećim fizikalnim zakonima i koristeći isključivo prirodne mehanizme, Feynman je zamislio tehniku koja stvara nanoobjekte izgrađujući ih atom po atom, odnosno molekulu po molekulu.[4] Nanotehnologija doslovno znači bilo koja tehnologija u izvedbi u nanomjerilu koja ima upotrebu u stvarnom svijetu. Ona obuhvaća proizvodnju i primjenu fizikalnih, kemijskih i bioloških sustava u mjerilu od pojedinačnih atoma ili molekula do submetarskih dimenzija, kao i integraciju ostvarenih nanostrukture u veće sustave. Kemijska sinteza je spontana samo-montaža molekularnih grozdova (molekulno samospajanje) iz jednostavnih reagensa u cjelinu ili bioloških molekula (npr. deoksiribonukleinska kiselina) koje se koriste kao građevni blokovi za proizvodnju trodimenzionalne nanostrukture, uključujući i kvantne točke (nanokristale) proizvoljnih promjera (oko 10 do 105 atoma). [5]

Primjena nanotehnologije, [6]:

- Informatička tehnologija,
- Materijali i izrada,
- Zdravlje i medicina,
- Energija,
- Okoliš,
- Transport,
- Nacionalna sigurnost,
- Istraživanje svemira.

Načini proizvodnje nanoobjekata, [6]:

- Zidanje, Samoorganizacija (eng. *Bottom-up*),
- Tesanje, Nanolitografija (eng. *Top-down*).

Istraživanje nanostruktura, [6]:

- Pretražnim tunelirajućim mikroskopom, STM (eng. *scanning tunneling microscopy*),
- Mikroskopom atomske sile, AFM (eng. *atomic force microscopy*).

Dimenzija nanostrukturnih materijala leže ispod 100 nm i time se približavaju veličini pojedenih molekula ili atoma. Nanostrukturni materijali imaju veći udio graničnih površina, što je dovelo do sada nepoznatih mehaničkih i funkcionalnih svojstava. Nanofazni materijali su strukture koje se sastoje jednom polovicom od kristalne faze a drugom polovicom od pjenaste faze po granicama zrna. Time se olakšava razgradnja naprezanja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja i sprječava širenje napuklina. To je važno za povišenje žilavosti krhkih materijala, keramike. Plastične deformacije se mogu vidjeti kod raznih nanokristalnih materijala. Na području metala su već komercijalno dostupne jezgre magneta iz nanokristalnih željeznih legura. Važan je razvoj na području kompozitnih materijala kao npr. kod tvrdih metala od nanostruktuiranih volfram/kobalt spojeva. Nanokristalni materijali na osnovi W-karbida, Ta-karbida i Ti-karbida su tvrđi, otporniji na abrazijsko trošenje i na eroziju, pa su stoga i trajniji od postojećih grubozrnatih materijala. To omogućava sniženje troškova obrade materijala i povećanje produktivnosti. Kod keramika i keramičkih kompozita se može uz zadovoljavajuću žilavost zadržati visoka tvrdoća. Tako nanokristali SiC i Si₃N₄ se primjenjuju za visokočvrste opruge, kuglaste ležajeve i podizače ventila. Dok ZrO₂ postiže superplastičnu deformabilnost. Razvijaju se sustavi poput Al₂O₃/nano TiN (SiC ili TaC), Si₃N₄/nano TiN. Kompozit Ti-45 Al-2,4Si koji je dobiven visokoenergetskim mljevenjem prašaka te zatim vrućim izostatičkim prešanjem. Pri normalnoj temperaturi taj materijal je krhak i pokazuje visoku granicu tečenja. Pri temperaturama višim od 500 °C dolazi do smanjenja granica tečenja, odsutnost deformacijskog očvrsnuća, odsutnost mikrostrukturne stabilnosti. Znači, ima vrlo dobru toplu oblikovljivost. Nanokristalni praškasti materijali pokazuju prednosti kao polazni materijal (sirovina). Takav nanostruktuirani prašak poput Nb-keramički kompozit sustava Nb₈₄Al₁₆/70% Al₂O₃ pokazuje 3-4 puta više savojne čvrstoće i lomne žilavosti u odnosu na monolitnu Al₂O₃ keramiku uz zadržanu otpornost na trošenje. [10]

2.2.1. Nanostrukturirani materijali

Nanostrukturirani materijali se mogu ponašati kao jednofazni materijali zbog velikih dodirnih površina među fazama. Za razliku od konvencionalne keramike, nanostrukturirana keramika ima veći modul elastičnosti, visoku čvrstoću i otpornost na trošenje.[7] Također, nanostrukturirani materijali imaju veći udio graničnih površina u odnosu na njihovu veličinu što im daje nova i drugačija svojstva. Dimenzije strukturnih faza i konstituenta nanostrukturiranih materijala su manje od 100 nm, čime se približavaju veličini pojedinih molekula ili atoma. Što se strukture tiče, nanofazni materijali se jednim dijelom sastoje od kristalne faze, a drugim dijelom od pjenaste faze po granicama zrna, u kojima se atomi mogu relativno slobodno kretati. Na taj se način omogućava lakša razgradnja naprezanja uslijed vanjskog mehaničkog opterećenja, a isto tako i sprječava širenje pukotina, što je od posebne važnosti zbog povišenja žilavosti krhkih materijala, pogotovo keramike.

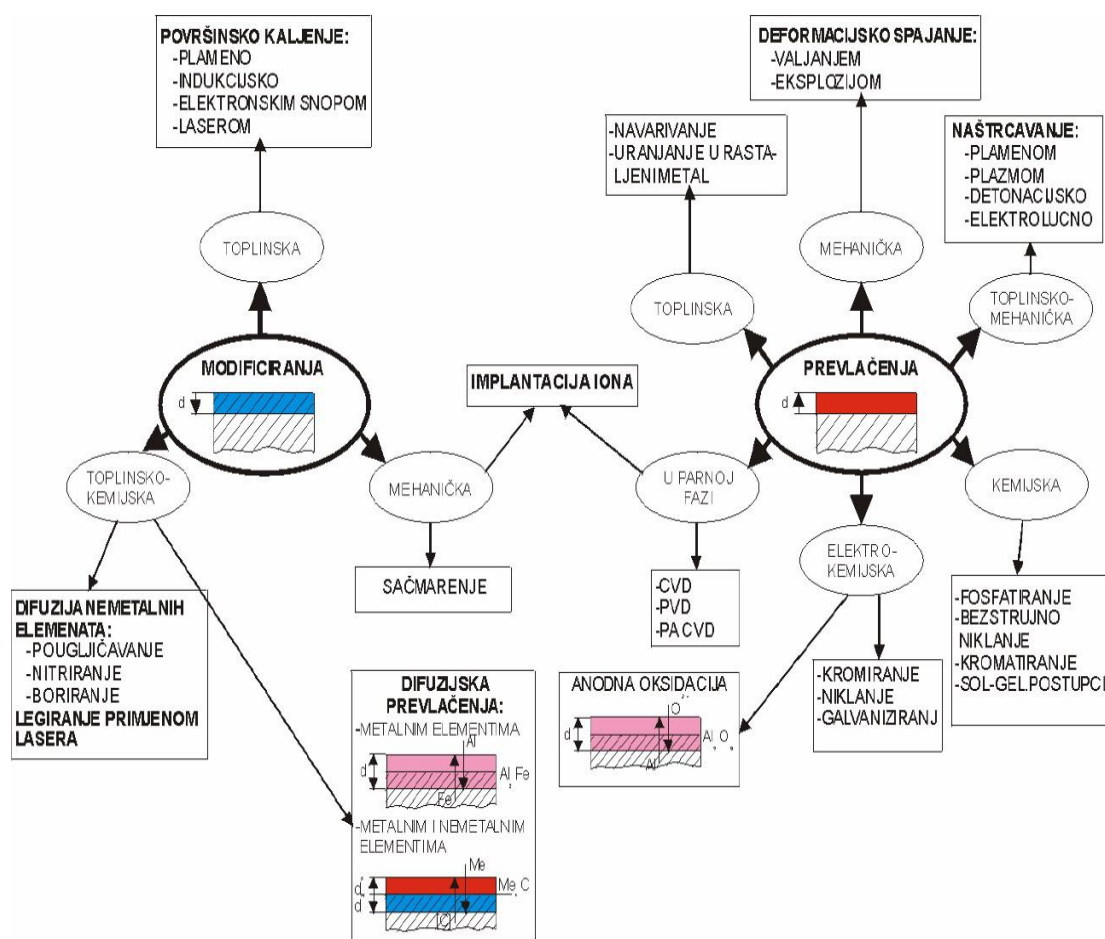
Postoje mnogobrojne daljnje mogućnosti primjene nanonstrukturiranih materijala i pripadajućih procesnih postupaka. Nanokristalni materijali na osnovi volfram- (W), tantal- (Ta) i titan- (Ti) karbida su tvrdi, otporniji na abrazijsko trošenje i na eroziju, pa su stoga i trajniji od postojećih grubozrnatih materijala. Pritom je omogućeno sniženje troškova obrade materijala i povećanje produktivnosti. Smanjenjem veličine zrna može se zadržati visoka tvrdoća uz zadovoljavajuću žilavost.

Keramički nanostrukturirani materijali zbog vrlo dobre oblikovljivosti i obradivosti, uz zadržana sva ostala izvrsna svojstva klasične keramike imaju široki spektar primjene: u autoindustriji za visokočvrste opruge, kuglaste ležaje, podizače ventila i sl. Nanokristalne keramike se mogu prešati i sinterirati pri znatno nižim temperaturama nego što je to slučaj kod klasičnih vrsta keramika.[8]

Uporaba nanostrukturiranih materijala je s vremenom sve rasprostranjenija, pa se tako danas nanomaterijali koriste za proizvodnju optičkih materijala, nanokristalnih hibrida i nanocjevčica, kao dodatak uljima i mazivima zbog postizanja niskog faktora trenja, u proizvodnji goriva i eksploziva, za eliminaciju štetnih emisija, za izradu trajnih implantata u medicini, i mnogim drugim područjima.

2.3. Postupci modificiranja i prevlačenja površina

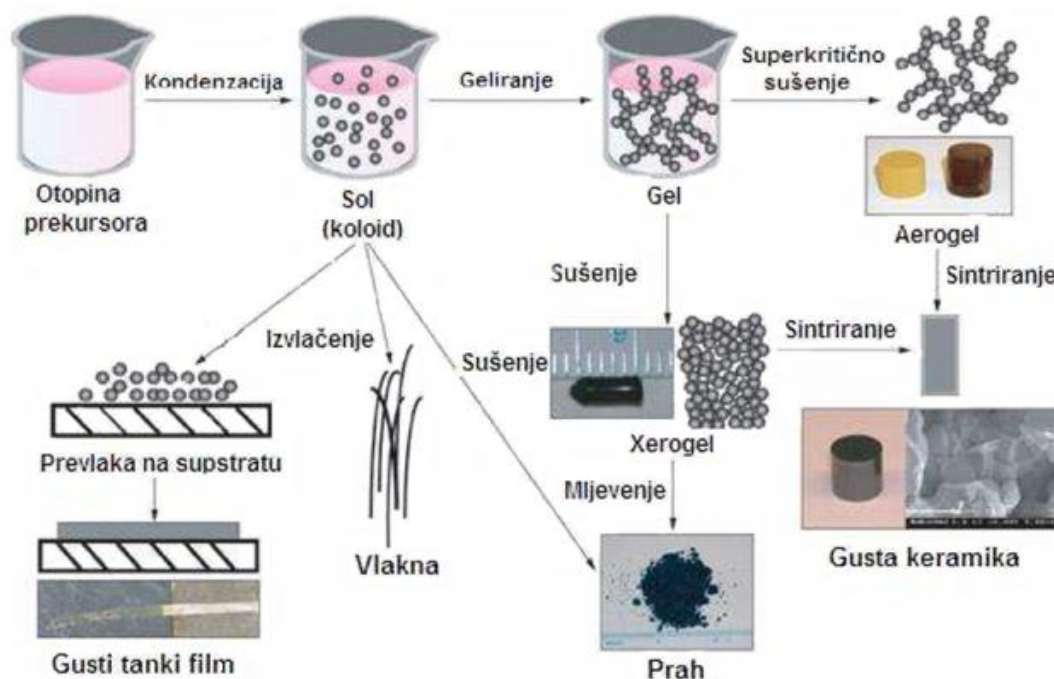
Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini (slika 1.). Modificiranje površinskih slojeva metalnih materijala može se provesti primjenom postupaka koji se u osnovi razlikuju prema vanjskom djelovanju koje može biti mehaničko, toplinsko ili toplinsko-kemijsko. S druge strane, prevlake se dijele prema karakteru tvari koja čini povezani sloj na površini podloge na metalne, nemetalne anorganske, i organske, a same metode se dijele na toplinsku, mehaničku, toplinsko-mehaničku, kemijsku, elektro-kemijsku, i metodu u parnoj fazi. Metode dobivanja prevlake su raznolikije od metoda modificiranja površinskog sloja iz razloga što ne dolazi do modifikacije osnovnog materijala.



Slika 1. Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja površina [9].

2.4. Sol-gel proces

Sol-gel proces je prvotno otkriven krajem 19. stoljeća i znatno istraživanih ranih tridesetih godina 20. stoljeća. Novi interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja uz isti prekursor (slika 2.). [10]



Slika 2. Postupak pripreme keramike sol-gel postupkom bez visokotemperaturnog taljenja te dobivanje različitih proizvoda uz isti prekursor [10].

Sol-gel procesom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava.

Sol-gel proces je inovativna i univerzalna tehnologija kojom je moguće proizvesti široki spektar novih materijala te već postojeće oplemeniti novim svojstvima. Ustvari riječ je o pristupačnom i prihvatljivom načinu pripreme krutih oksidnih materijala pri niskim temperaturama. S tom efikasnom metodom se proizvode oksidna stakla (puna tijela), vlakna, prahovi, filmovi, ploče i sl.

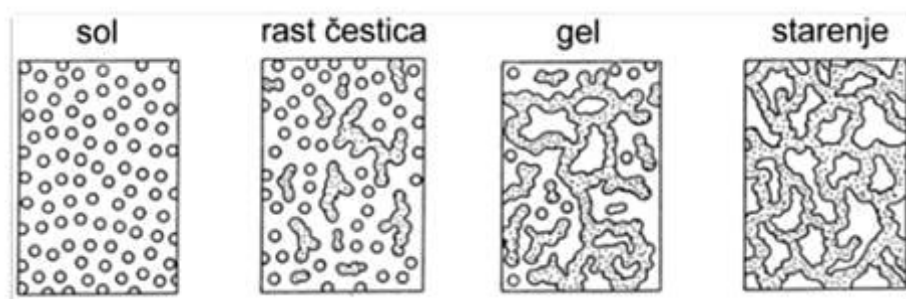
2.5. Sol-gel postupak

Na funkcionalnom nivou, obično se koriste tri reakcije za opisivanje postupka:

- hidroliza,
- kondenzacija alkohola,
- kondenzacija vode,

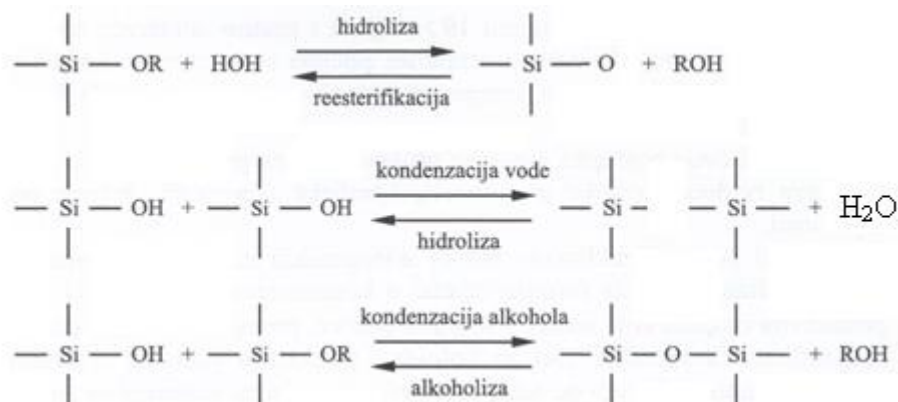
na način da proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloidne otopine (sol) nastaje gel s neprekinutom trodimenzijskom metaloksidnom mrežom.

Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Prvi korak sol-gel sinteze jest hidroliza alkoksida uz izdvajanje vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled liči kondenzacijskoj polimerizaciji, no u zbilji se odvija u tri stupnja. Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture (redovito pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pojedinačne čestice se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Pri višim temperaturama, a posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice. U trećem stupnju te se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel, tzv. alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem veza između čestica. Za starenje gela potrebno je nekoliko puta više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuzijski kontroliranom procesu [11]. Shematski prikaz nastajanja gela prikazan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela [11].

Primjerice, geliranje sustava se ostvaruje reakcijama hidrolize i alkoksida prekursora, uz kiselinu ili bazu kao katalizator. Na slici 4 su prikazane jednadžbe reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode na primjeru SiO_2 praha.



Slika 4. Jednadžbe reakcije hidrolize, kondenzacije alkohola i kondenzacije vode na primjeru SiO_2 praha [5].

U reakcijama hidrolize, dodatkom vode, zamjenjuje se alkoksidna skupina (OR) s hidroksilnom skupinom (OH). Kondenzacija uključuje Si-OH skupinu proizvodeći vezu Si-O-Si, uz nusprodukt vodu, gdje je Si metal koji sudjeluje u reakciji. Čimbenici kao što su pH vrijednost, molarni omjer $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ i katalizatori mogu pospješiti završetak hidrolize prije nego počinje kondenzacija. Kako broj Si-O-Si veze raste, individualne molekule ugrađuju se u nagomilani zajednički sol (koloidna otopina). Polimerizacijom se dalje čestice sola međusobno formiraju u mrežu i formira se gel. Gel faza u sol-gel postupku se opisuje kao trodimenzionalni kruti kostur okružen tekućom fazom, gdje su tekuća i kruta faza kontinuirane i koloidnih (nanometarskih) dimenzija. [5]

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija. Osušena forma koja nastaje nakon uklanjanja tekuće faze iz pora umrežene strukture naziva se kserogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva.

Mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske otpornosti, željene poroznosti i toplinske otpornosti. Proces omogućuje stvaranje organsko-anorganskih hibrida u obliku prahova, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura i drugih oblika materijala za raznolika područja daljnje primjene kao što su strojarstvo, energetika, građevinarstvo, medicinska tehnika, procesna tehnika, kemijskom, inženjerstvo, inženjerstvo površina, zrakoplovstvo i svemirska

tehnologija, industrija vozila, mikrosustavi, tehnike filtriranja, solarna tehnika, optika, a što je moguće zbog prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100 °C), čime se izbjegava raspad osjetljiv organskih sastojaka. [12]

Ovaj postupak prilagođen pripremi tankih oksidnih prevlaka ima mnoge prednosti:

- visoka čistoća prekursora,
- visoka homogenost prevlake,
- niska temperatura postupka,
- niska cijena,
- visoka fleksibilnost i izvedivost,
- jednolika debljina prevlake,
- mogućnost prevlačenja velikih površina,
- dobivanje vrlo glatke prevlake.

2.6. Prednosti i nedostaci sol-gel postupka

Opće prednosti sol-gel procesa:

- jednostavan i jeftin postupak,
- ne zahtijeva sofisticiranu opremu,
- ekološki je prihvatljiv,
- štedi energiju,
- poboljšava svojstva konvencionalnih materijala,
- poboljšava preradljivost konvencionalnih materijala,
- omogućava krojenje veličine čestica, debljine slojeva, promjera vlakana,
- moguće je dobiti niz proizvoda: puna tijela, vlakna, tanke filmove, ploče, membrane, čestice. [10]

Nedostaci sol-gel procesa:

- visoka cijena polaznog materijala (prekursora),
 - ograničenost procesa na oksidne i polimerne materijale,
 - velika reaktivnost pojedinih alkoksida,
 - poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu idealne homogenosti.
- [10]

Jedna od temeljnih značajki sol-gel prevlaka nanosenih na čelični materijal je stvaranje otpora na korozivna sredstva što je važno jer iako se nehrđajući i ostali konstrukcijski čelici zbog svojih povoljnih svojstava koriste u mnoge industrijske svrhe, ipak su i dalje skloni korodiranju u prisutnosti određenih agresivnih medija. Korozijska otpornost sol-gel prevlaka nanosenih na čelične podloge u posljednje vrijeme se opsežno ispituje. U tablici 1 prikazane su vrste sol-gel prevlaka, obzirom na kemijski sastav, koje se koriste u svrhu zaštite od korozije te vrste čeličnih podloga na koje su prevlake nanesene [10].

Tablica 1. Sol-gel prevlake za zaštitu od korozije i čelične podloge na koje su nanesene.

Sastav sol-gel prevlake	Čelična podloga
ZrO ₂	AISI 316L, AISI 304, ugljični čelik
TiO ₂ -SiO ₂	AISI 316L
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	AISI 316L
ZrO ₂ -PMMA ¹	AISI 316L
CeO ₂	AISI 304
TiO ₂	AISI 304
SiO ₂	AISI 316L, ugljični čelik
SiO ₂ -CaO-P ₂ O ₅	AISI 316L
CH ₃ -SiO ₂ ²	AISI 304
B ₂ O ₃ -SiO ₂	AISI 304
MgO-SiO ₂	AISI 430
Al ₂ O ₃	AISI 316L
SiO ₂ -Na ₂ O	pocinčani čelik
SiO ₂ -PMMA ¹	AISI 304
SiO ₂ -PVB ³	pocinčani čelik

¹ PMMA – polimetil-metakrilat

² CH₃ – kratica za metilnu skupinu

³ PVB – polivinil-butiral

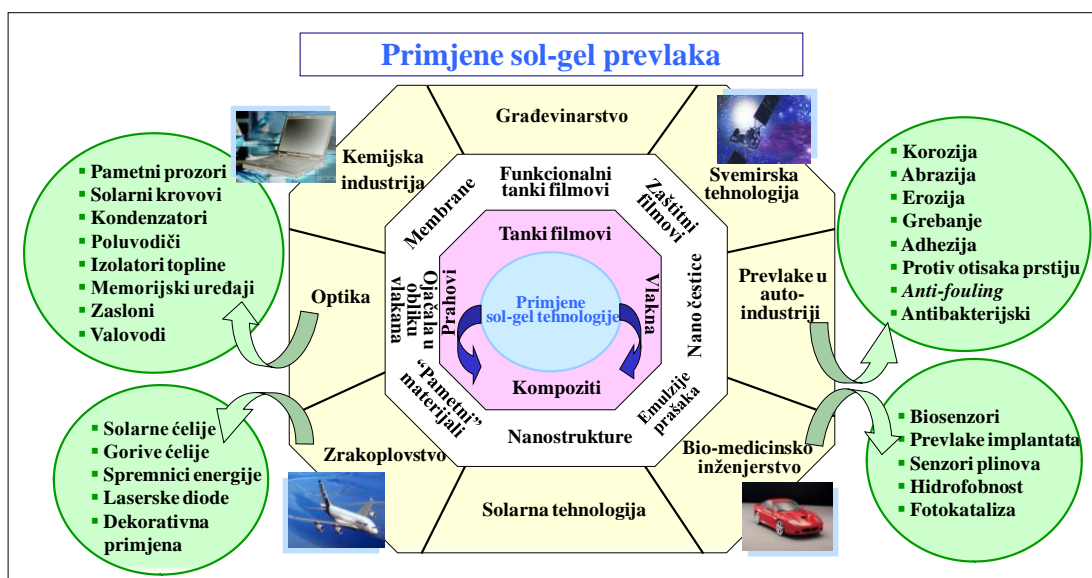
Prevlake ZrO_2 , SiO_2 , TiO_2 i $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ koriste se za sprečavanje kemijske korozije i plinske oksidacije. Odnosno, sol-gel prevlaka se primjenjuje i za zaštitu materijala od korozije gdje su prevlake ZrO_2 posebno djelotvorne.

2.7. Primjena sol-gel prevlaka

Zbog svih pozitivnih značajki, područja primjene sol-gel prevlaka i filmova na tržištu su raširena na širok spektar uporabe. Koriste se, između ostalih, za:

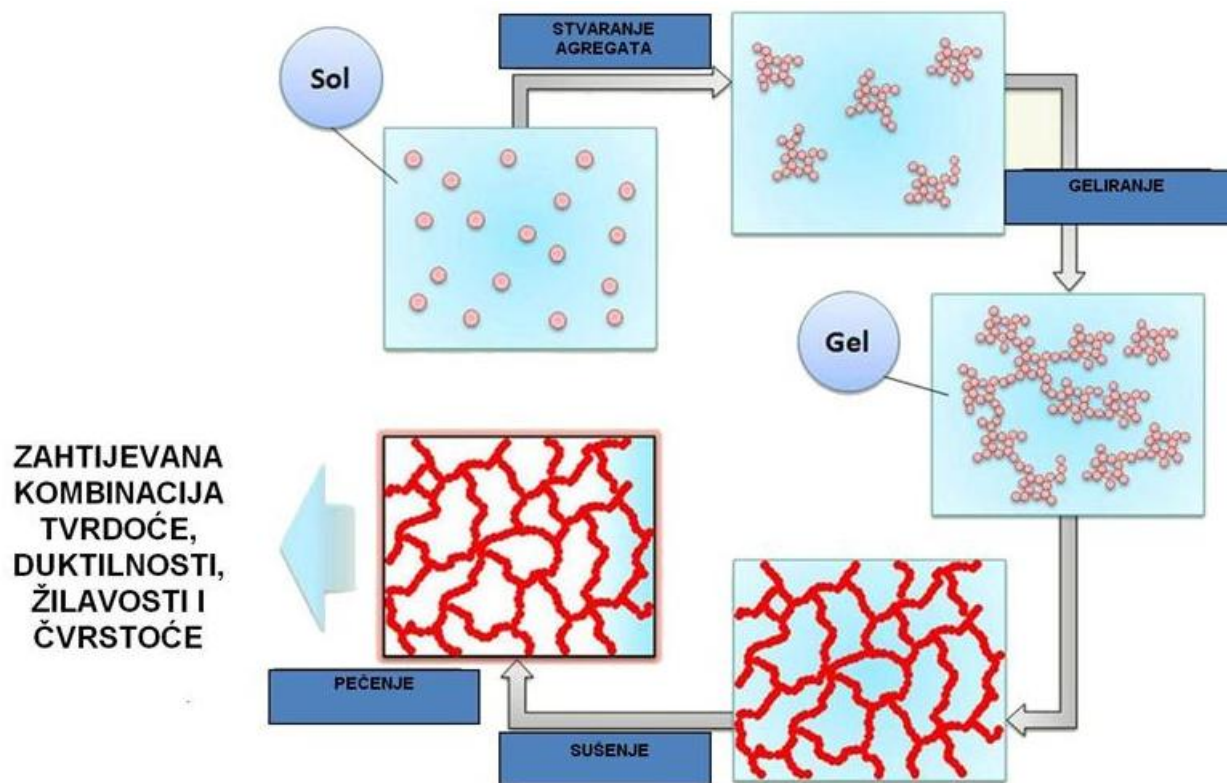
- lako održiva stakla i keramike, prozore, staklene ploče, solarne ćelije, ogledala i dr.,
- medicinske potrebe i tehniku: kateteri, higijenske površine,
- sportsku opremu: naočale za ronjenje i plivanje, skijaške naočale, viziri kaciga,
- građevinarstvo: fasade sa svojstvom samo-čišćenja, vrata, prozori,
- kućanstvo: kuhinja, keramičke pločice, glazbena oprema, svjetiljke i dr.,
- automobilsku industriju: vjetrobranska stakla i prozori s poboljšanom vidljivosti u kišnim uvjetima, olakšano čišćenje prljavštine i leda, svjetla. [10]

Mogućnosti primjene sol-gel tehnologije i dobivanje različitih proizvoda prikazani su na slici 5.



Slika 5. Mogućnosti primjene sol-gel tehnologije [13].

U čitavom sol-gel procesu bitno je uzeti u obzir da se jednom osušena forma ne može naknadno oblikovati i da se dimenzije forme osjetno mijenjaju. Sol-gel postupak prikazan je na slici 6.



Slika 6. Tijek sol-gel postupka [14].

2.8. Postupci prevlačenja sol-gel postupkom

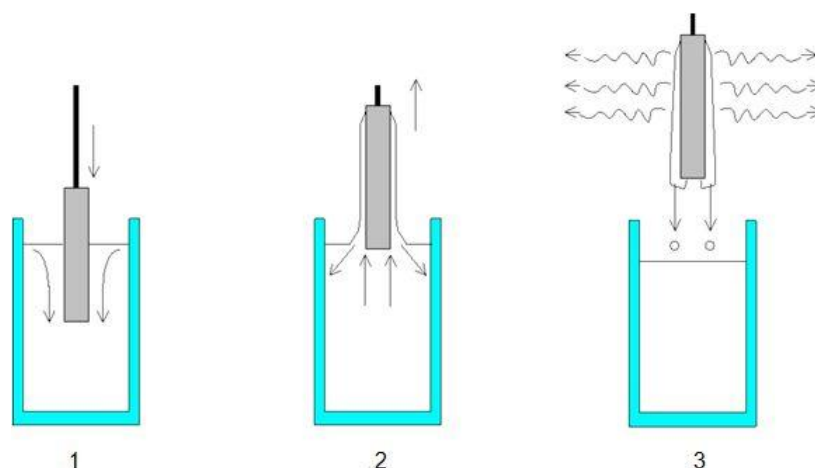
1. uranjanje (eng. *dip coating*),
2. naštrecavanje (eng. *spray coating*),
3. izlijevanje (eng. *flow coating*),
4. rotiranje (eng. *spin coating*),
5. kapilarno prevlačenje (eng. *capillary coating*),
6. valjanje (eng. *roll coating*),
7. tiskanje (eng. *printing coating*),
8. kemijsko prevlačenje (eng. *chemical coating*). [5]

2.8.1. Uranjanje (*dip coating*)

Postupak uranjanja (slika 7.) je postupak u kojem se podloga uranja u sol i nakon toga izvlači definiranom brzinom izvlačenja pri atmosferskim uvjetima. Debljina filma određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću kapljevine.

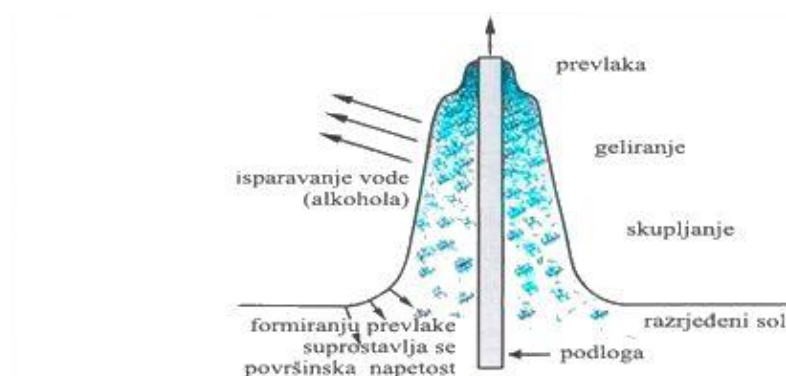
Postupak uranjanja sastoji se od tri faze:

1. uranjanje podloge u otopinu,
2. formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge,
3. geliranje filma isparavanjem otapala (dovodi do faze geliranja i formiranja filma).



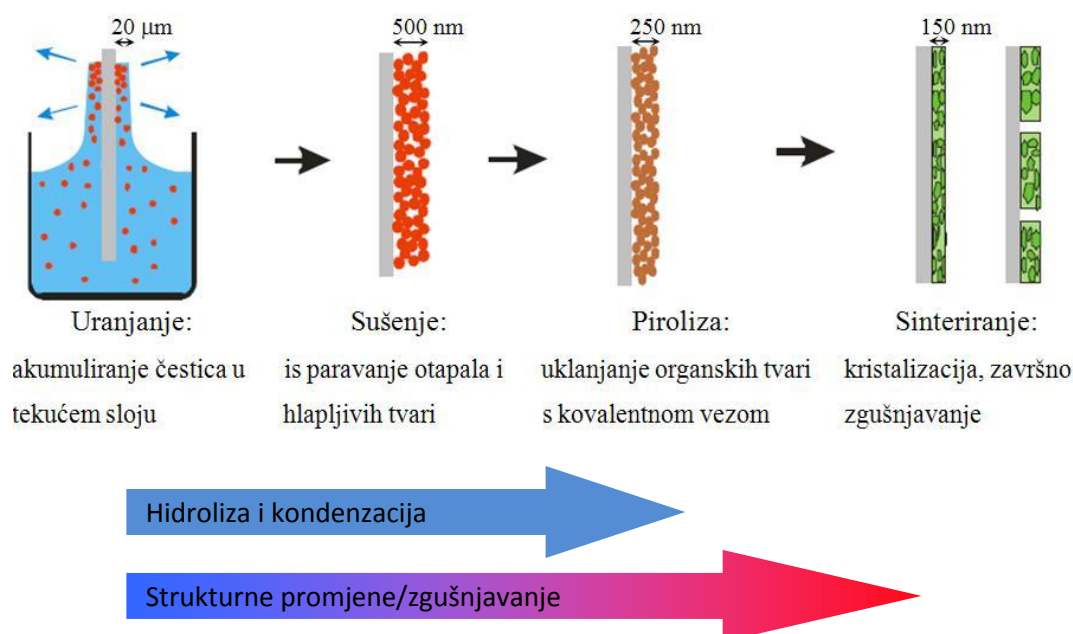
Slika 7. Sol-gel postupak uranjanja [5].

Kod odabira reaktivnog sustava za prevlačenje, kao što je slučaj kod sol-gel postupka u kojem se koriste alkoksidi, važno je kontroliranje atmosfere. Destabilizacija sola uslijed isparavanja otapala vodi do faze geliranja i formiranja filma (slika 8).



Slika 8. Prikaz procesa geliranja isparavanjem otapala i destabilizacijom sola [5].

Faze u formiranju sol-gel filmova prikazane su na slici 9.



Slika 9. Faze u formiranju sol-gel filmova [5].

2.8.2. Naštrcavanje (*spray coating*)

Naštrcavanje obuhvaća raspršivanja otopine pomoću mlaznice. Uređaji za naštrcavanje su optimizirani na način da se osigura ravnomjerno nanošenje supstrata na podlogu. Otopine koja se koriste obično imaju vrlo nisku viskoznost, što garantira da su fine oblike kapljica.

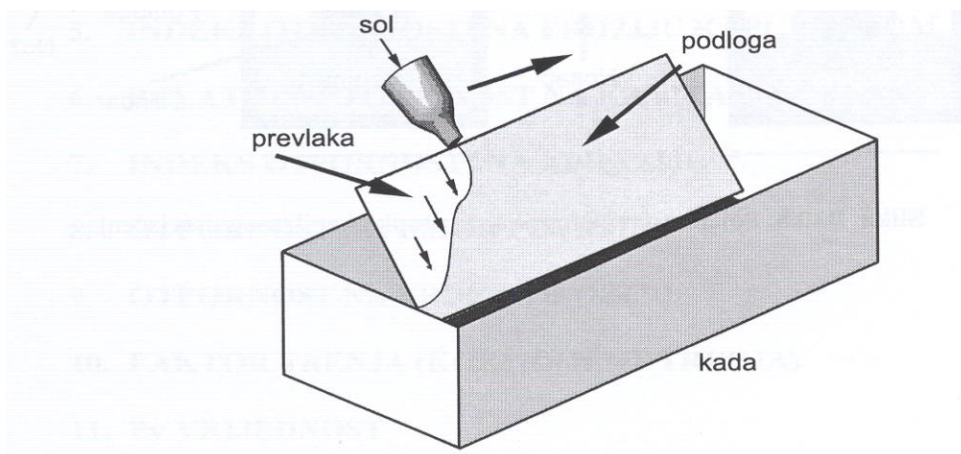
Koristi se u industriji organskih lakova. Prednosti postupka u odnosu na uranjanje su prevlačenje nepravilnih oblika i brzina prevlačenja koja je 10 puta veća, te manji gubitak soli. [5]

2.8.3. Izlijevanje (*flow coating*)

Automatizirana metoda primjene industrijskih tekućih premaza koja uključuje usmjeravanje brojnih pojedinačnih izvora premaza preko jednog ili više dijelova koji se kreću

horizontalno na tekućoj traci. Izlijevanje se može koristiti za pokrivanje više-dimenzionalnih površina neovisno o oblicima predmeta.

Tekući sustav prevlake se lijeva preko podloge (slika 10). Debljina prevlake ovisi o kutu nagiba podloge, gustoći prevlake i brzini isparavanja otapala. Ovaj postupak se koristi za prevlačenje automobilskih stakala tvrdim prevlakama od polikarbonata. Postupkom se lako prevlače neravne i velike podloge.



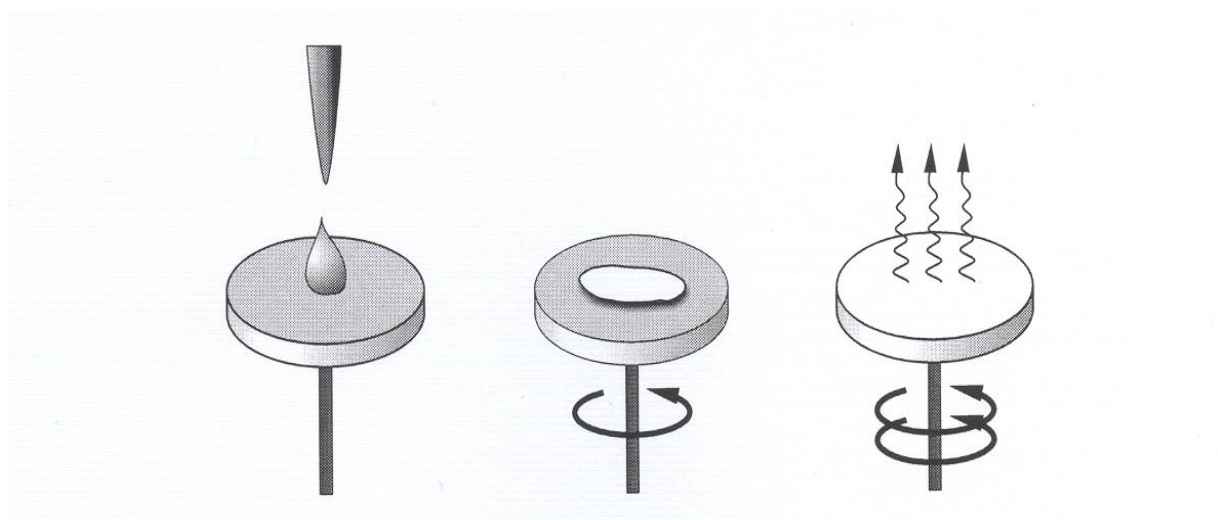
Slika 10. Sol-gel postupak izlijevanja [5].

2.8.4. Rotiranje (*spin coating*)

Nanošenja prevlake rotiranjem je postupak koji se koristi za nanos tankih filmova primarno na ravne podloge. Obično se mala količina materijala za prevlačenje nanosi na sredinu podloge. Podloga onda rotira velikom brzinom kako bi se materijal za prevlačenje ravnomjerno raspršio pod utjecajem centrifugalne sile. Podloga rotira oko osi a rotacija mora biti okomita na površinu prevlačenja. Postupak služi za podloge s rotacijskom simetrijom (npr. optičke leće). Homogene debljine prevlake se mogu dobiti ovim postupkom i na neravnim podlogama. Debljina ovisi o kutnoj brzini, viskoznosti i brzini isparavanja otapala. Najveća prednost ovog postupka je dobivanje tankih prevlaka (tanjih od 10 μm).

Postupak se sastoji od 3 faze (slika 11):

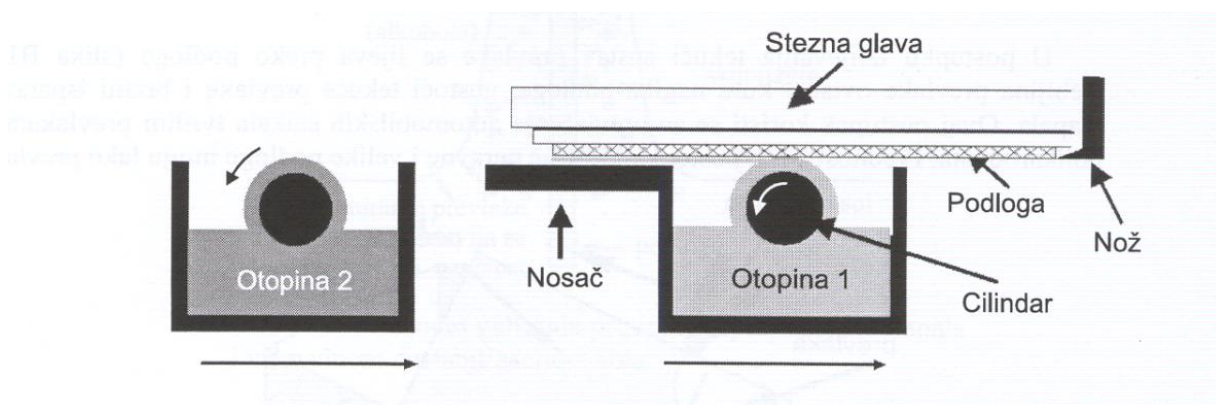
- nanošenja sloja,
- rotiranje,
- prestanak rotiranja i geliranja isparavanjem otapala.



Slika 11. Sol-gel postupak rotiranja [5].

2.8.5. Kapilarno prevlačenje (*cappilary coating*)

Cilindar se okreće po površini podloge bez fizičkog kontakta. Između njih se nalazi otopina koju cilindar razmazuje po površini (slika 12). Prednost ovog postupka u odnosu na prethodne je taj što sav materijal prevlake može biti iskorišten, te prevlaka ima veliku jednoličnost debljine.

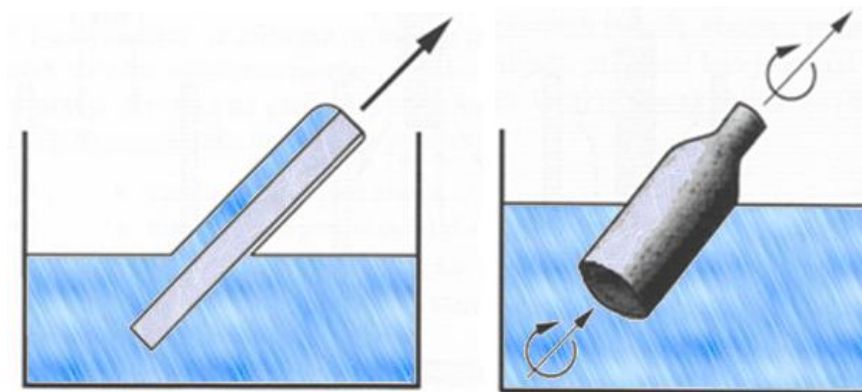


Slika 12. Sol-gel postupak kapilarnog prevlačenja [5].

2.8.6. Nove modifikacije postupka uranjanja

1. Uranjanje pod kutem (*angle dependt dip coating*) (slika 13. (lijevo)) – debljina prevlake ovisi o kutu između podloge i površine tekućine. Različite debljine prevlake mogu biti dobivene na gornjoj i donjoj strani podloge. Tako se reducira broj slojeva da bi se postigla slična svojstva kao s jednim slojem iste debljine. [5]

2. Uranjanje i okretanje (*dip coating and revolving*) (slika 13 (desno)) – upotrebljava se za zakrivljene površine. Tako da se koristi za prevlačenje vlakana u industriji optičkih vlakana, gdje se vlakna provlače kroz tekućinu prevlake za zaštitu površine od mehaničkih oštećenja.



Slika 13. Uranjanje pod kutem (lijevo), urnanjanje i okretanje (desno) [5].

2.9. Tehnička keramika

Uporaba keramike u tehničke svrhe poznata još iz Mezopotamije prije više od 10 000 godina u obliku blokova opeke. S vremenom se povećala i primjene i vrste keramike, a pojavom industrije, keramika dobiva na sve većem značaju. Naravno, uporaba visokoučinkovitih keramičkih materijala počinje početkom 20. stoljeća.

Keramika, odnosno keramički materijali su anorganski i nemetalni, u većini slučajeva oblikovani pri sobnoj temperaturi iz sirove mase, a svojstva postižu nakon postupka

sinteriranja, odnosno pečenja pri visokim temperaturama. Keramika se dijeli na grubu i finu ($<0,1$ mm) keramiku. U finu keramiku spadaju tehničke keramike

Tehnička keramika podrazumijeva keramičke materijale i proizvode za tehničku primjenu i može se podijeliti na sljedeći način, iako je granice između vrsta po toj podijeli teško strogo odrediti [15]:

- a) Visokokvalitetna keramika – visokokvalitetan keramički materijal koji je pretežno nemetalan i anorganski te posjeduje određena svrhovita svojstva
- b) Konstrukcijska (industrijska, inženjerska) keramika – podrazumijeva materijale koji u bilo kojem obliku moraju izdržati mehanička opterećenja
- c) Funkcionalna keramika – visokokvalitetan materijal čija se svojstva koriste za neku aktivnu funkciju (npr. dijelovi koji iskazuju posebna optička svojstva)
- d) Elektrokemika – visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u elektrotehnici i elektronici posebice zbog izolacijskih svojstava, ali i feroelektričnih, poluvodičkih i supravodičkih svojstava, kao i ionskog vođenja i nelinearnog otpora
- e) Rezna keramika – visokokvalitetna keramika koja je prikladna za izradu alata za obradu odvajanjem čestica zbog otpornosti na trošenje i visoke temperature
- f) Biokeramika – visokokvalitetna keramika koja se primjenjuje u medicinske i stomatološke svrhe

Budući da prijašnja podjela nije jasna klasifikacija, uvodi se dodatna podjela prema kemijskom sastavu:

- 1. Silikatna keramika
- 2. Oksidna keramika
- 3. Neoksidna keramika

2.9.1. Oksidna keramika

Oksidna keramika podrazumijeva materijal koji se uglavnom sastoji od jednokomponentnih i jednofaznih metalnih oksida ($>90\%$), a udio staklene faze je izuzetno nizak ili zanemarujući. Sirovine oksidne keramike se proizvode sintetički zbog čega imaju veliki stupanj čistoće. Za poboljšana svojstva je zaslužna ujednačena mikrostruktura koja nastaje sinteriranjem pri visokim temperaturama

Oksidna keramika se dijeli na:

- jednokomponentne sustave (aluminijev oksid, magnezijev oksid, cirkonijev oksid, titanov oksid)
- višekomponentne sustave
 - miješana oksidna keramika (aluminijev titanat, olovni cirkonij-titanat)
- kompozitnu keramiku (aluminijev oksid ojačan cirkonijevim oksidom)

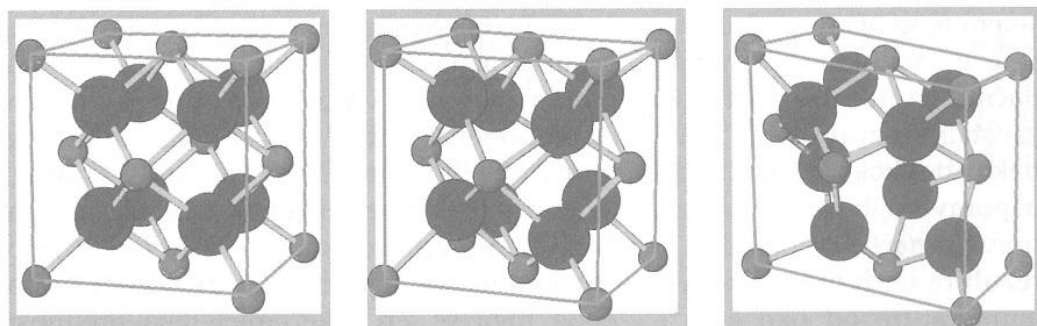
Primjenjuje se u elektronici i elektrotehnici, kao konstrukcijska keramika, te vrlo često za neelektrične primjene. Najznačajnija uporabna svojstva su: lomna žilavost, otpornost na trošenje, kao i otpornost na visoke temperature, te korozijska postojanost. [16]

2.9.2. Cirkonijeva oksidna keramika (ZrO_2)

Cirkonijev dioksid u prirodi se pojavljuje u obliku minerala badeleita. ZrO_2 grijanjem pri atmosferskom tlaku prolazi kroz monoklinsku, tetragonsku i kubičnu transformaciju, nakon koje se daljnjim povećanjem temperature pretvara u taljevinu.

Dakle, ovisno o temperaturi, cirkonijev dioksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama (Slika 14.):

1. pri temperaturama ispod $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ poprima monoklinsku kristalnu strukturu,
2. između $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ poprima tetragonsku kristalnu strukturu,
3. iznad $2370\text{ }^{\circ}\text{C}$ poprima kubičnu kristalnu rešetku.



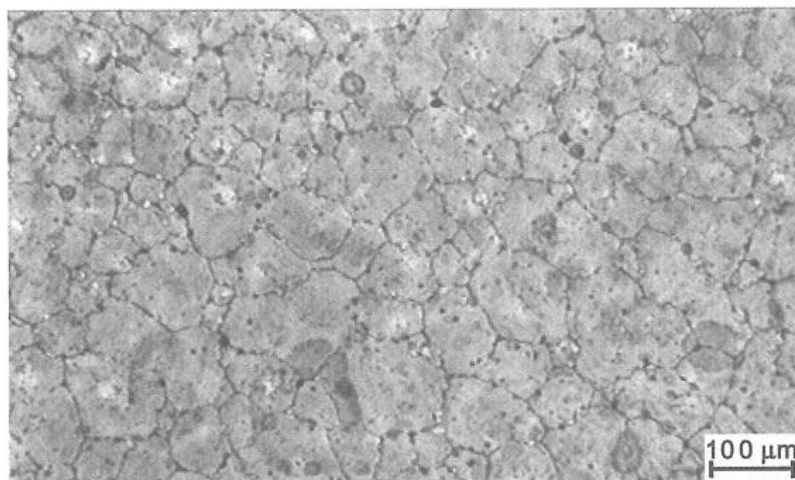
Slika 14. Cirkonijev oksid: kubična, tetragonska i monoklinska kristalna rešetka (svijetle kuglice = Zr, tamne kuglice = O)[17].

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz značajni porast volumena od 3-5 %, zbog čega pri hlađenju dolazi do pojave pukotina zbog visokog koeficijenta dilatacije. Zbog toga je moguća izrada gusto sinteriranih dijelova samo u kubičnoj i/ili tetragonskoj kubičnoj modifikaciji, jer transformacija ZrO_2 oslabljuje mehanička svojstva gotovih proizvoda i na taj način čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu. S namjerom da se uspori i eliminira kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturne kubične (i/ili djelomično tetragonalne) strukture pri sobnoj temperaturi. Da bi se stabilizirala, kubičnoj kristalnoj rešetci dodaju se magnezijev oksid (MgO), kalcijev oksid (CaO) ili itrijev oksid (Y_2O_3), a u posebnim slučajevima dolaze i cerijev oksid (CeO_2), skandijev oksid (ScO_3) ili iterbijev oksid (YbO_3).

Tri su osnovna tipa cirkonijskog oksida:

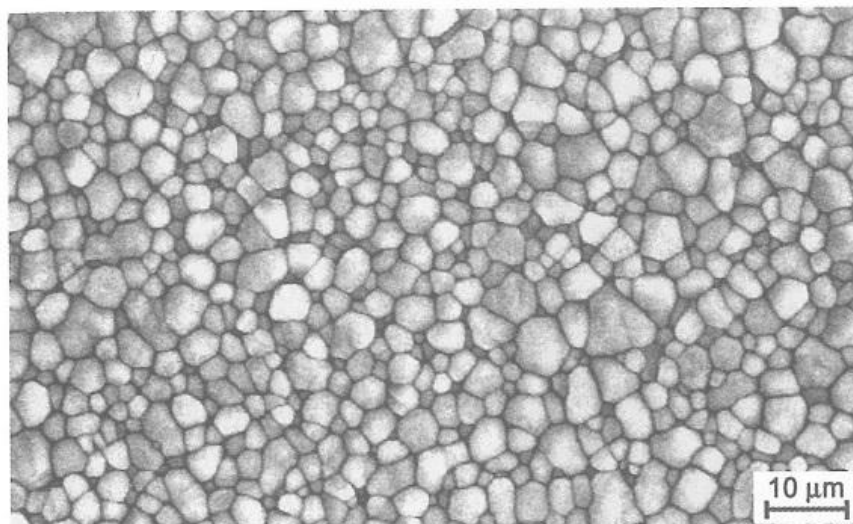
- Potpuno stabiliziran cirkonijski oksid - FSZ
- Djelomično stabiliziran cirkonijski oksid - PSZ
- Polikristalni tetragonski cirkonijski oksid – TZP

Kubična visokotemperaturna struktura kod potpuno stabiliziranog cirkonijskog oksida (FSZ – *fully stabilized zirconia*) zadržava se ugradnjom stranih kationa u kristalnu rešetku i nakon hlađenja, a obzirom da je materijal potpuno stabiliziran ne dolazi do nepovoljne nagle promijene volumena (Slika 15.).



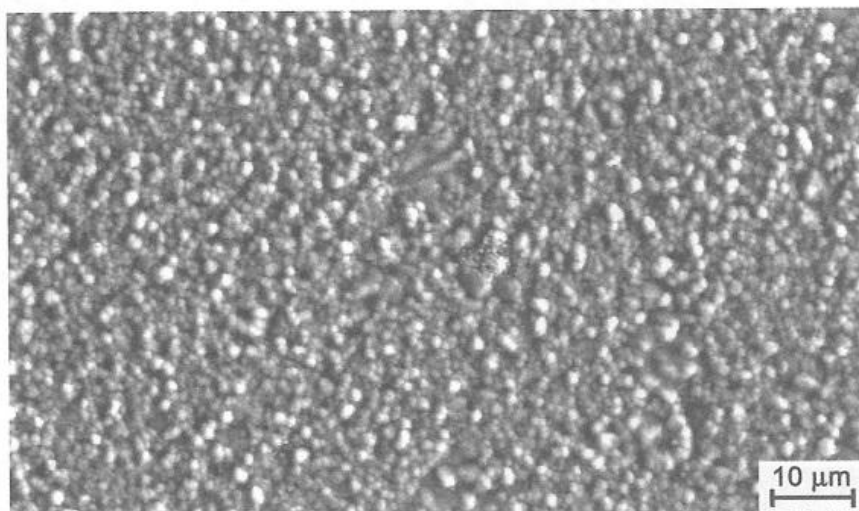
Slika 15. Mikrostruktura djelomično stabiliziranog cirkonijskog oksida [17].

Grubozrnata kubična faza s područjima tetragonske faze djelomično stabiliziranog cirkonijskog oksida (*PSZ – partly stabilized zirconia*) može ostati metastabilna i pri sobnoj temperaturi čime se sprječava transformacija u monoklinsku fazu i dolazi do prednaprezanja strukture zbog čega dolazi do povećanja čvrstoće i žilavosti (Slika 16.).



Slika 16. Mikrostruktura polikristalnog tetragonskog cirkonijskog oksida [17].

Za postizanje sitnozrnate strukture kod polikristalnog tetragonskog cirkonijskog oksida (*TZP – tetragonal zirconia polycrystal*) potrebna je uporaba finih prahova i sinteriranje na nižim temperaturama, pri čemu se dobiva iznimno fina struktura gdje je veličina zrna manja od 100 μm (Slika 17.). Upravo zbog fine strukture i metastabilne tetragonske strukture, TZP ima iznimno dobra mehanička svojstva (čvrstoća može dosežati vrijednosti iznad 1 500 MPa).



Slika 17. Nanostruktura polikristalnog tetragonskog cirkonijeva oksida [17].

U slučaju TZP-a i PSZ-a pretvorba tetragonske faze u monoklinsku može biti zaustavljena tlačnim naprezanjima zbog izrazito fine tetragonske faze, što je jedinstven slučaj u području visokokvalitetne keramike

ZrO_2 je kemijski stabilan materijal i ima visoku tvrdoću što ga čini dobrim u primjeni pri zaštiti od korozije i trošenja. Sol-gel prevlake od ZrO_2 na nehrđajućem čeliku su u mnogim istraživanjima pružile izvrsne rezultate u zaštiti protiv korozije, produžujući vijek trajanja čeličnog materijala čak i do osam puta. Tanke prevlake od ZrO_2 predmet su brojnih istraživanja na svim tehničkim područjima upravo zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, visokog indeksa loma svjetlosti, te otpornosti pri povišenim temperaturama i kemijske postojanosti.

Uporaba cirkonijevog dioksida je sve veći zbog niza vrlo dobrih svojstava kao što su:

- velika savojna i vlačna čvrstoća
- velika lomna žilavost
- velika otpornost na trošenje i koroziju
- toplinska rastezljivost
- vodljivost kisikovih iona
- mala toplinska vodljivost
- vrlo dobra tribološka svojstva

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Prvi dio eksperimentalnog rada odnosi se na:

- pripremu podloga, tj. pločica od nehrđajućeg čelika, vrste X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L),
- pripravu sola za prevlačenje.

Drugi dio sastoji se od nekoliko koraka:

- nanošenja filmova,
- sušenja gelova,
- kalciniranja filmova.

U trećem dijelu rada provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem (GD-OES)

3.1. Priprava podloge

Kao podloga za sol-gel filmove korišten je nehrđajući čelik čiji je kemijski sastav određen optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem GD-OES, GDS 850A Leco. Rezultati kemijske analize nehrđajućeg čelika prikazani su u tablici 2. Prema utvrđenom sastavu, čelik odgovara vrsti X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L).

Tablica 2. Kemijski sastav osnovnog materijala (podloge) od nehrđajućeg čelika iskazan u masenim udjelima (w , %).

w , %										
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Fe
0,027	0,6	1,86	0,035	0,023	17,94	10,9	2,08	0,042	0,07	Ostatak

U radu je korišteno šest pločica (kao podloge) od nehrđajućeg čelika dimenzija $60 \times 20 \times 2$ mm. Podloge navedenih dimenzija su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, brušene brusnim papirima različite granulacije (od 180–1000 μm) i polirane dijamantnom pastom.

Brušenjem se skida sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj koji bi mogli onemogućiti ravnomjerno nanošenje i prijanjanje sol-gel filmova na površinu uzoraka. Najprije se koriste brusni papiri manje granulacije po jedinici površine (grublje brušenje), a zatim brusni papiri veće granulacije (finije brušenje). Nakon svakog brušenja uzorak se ispire pod mlazom vode. Poliranje dijamantnom pastom, koja sadrži dijamantne čestice veličine od 3 do 0,25 μm , omogućava dobivanje glatke površine za nanošenje tankih nanostrukturiranih filmova. Nakon poliranja uzorci se čiste u ultrazvučnoj kupelji u acetonu.

3.2. Priprava sola

Za pripravu sola korišteni su reagensi navedeni u tablici 3.

Tablica 3. Reagensi korišteni za pripravu sola.

Reagens	Kemijska formula
Etanol/propanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} / \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
Acetilaceton	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
Cirkonijev butoksid	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$
Nitratna kiselina	HNO_3
Itrijacetat hidrat	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Y}$

Pravili smo dva sola sa različitim otapalima: prvi sa etanolom, drugi sa propanolom.

U Erlenmeyerovu tikvicu redom se dodaje:

1. Otapalo: 58,0 mL etanola/propanola
2. Za peptizaciju: 1,4 mL acetilacetona
3. Prekursor: 9,0 mL cirkonijevog butoksida
4. 0,1500 g itrijacetata hidrata
5. Katalizator: 1,8 mL 0,05 M HNO_3 .

Navedeni reagensi homogeniziraju se miješanjem na magnetnoj miješalici pri sobnoj temperaturi tijekom tri sata.

3.3. Postupak nanošenja sol-gel filmova

Postoje različite metode nanošenja sol-gel prevlaka na površinu materijala. Najčešće korištene metode su uranjane pod kutom (engl. *angle dependant dip coating*), uranjanje i okretanje (engl. *dip coating and revolving*), te postupak vertikalnog uranjanja, koji je korišten u ovom slučaju.

Postupak vertikalnog uranjanja provodi se tako da se uzorak željenom i konstantnom brzinom, podešenom na samom uređaju, uranja u sol, drži određeno vrijeme u tekućini i zatim željenom (jednakom) brzinom izvlači van. Debljina prevlake određena je brzinom izvlačenja podloge iz sola, sadržajem i viskoznošću sola. Bitno je ispuniti nekoliko zahtjeva kako bi se osigurala željena fizikalna svojstva sol-gel prevlaka, tj. uzorak u ovakvom procesu nanošenja mora proći kroz slijedeće tri faze:

- uranjanje podloge u otopinu prevlake
- formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
- geliranje prevlake isparavanjem otapala (dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake).

Nanošenje sol-gel ZrO_2 filmova odvija se postupkom uranjanja, na prethodno izrezane, izbrušene, ispolirane i dobro očišćene podloge od nehrđajućeg čelika. Podloge se pričvrste u čeljusti uređaja i uranjaju u pripremljeni sol brzinom od 3 cm/min, ostave se u solu 5 min kako bi se pospješilo dobro kvašenje podloge, te izranjaju iz sola brzinom 3 cm/min. Na šest čeličnih podloga nanesen je po jedan, tri ili pet slojeva sola, a svaki sloj uključuje dva uzorka jer se jedan uzorak kalcinira pri 500 °C (otapalo: etanol), a drugi pri 700 °C (otapalo propanol). U tablici 3 navedeni su uzorci s pripadajućim brojem slojeva i temperaturom kalciniranja.

Nakon nanošenja sola, uzorci se suše u sušioniku pri 100 °C u trajanju od jednog sata, a nakon sušenja se kalciniraju. Kalciniranje uzoraka se provodi u električnoj peći pri temperaturi od 500, odnosno 700 °C u trajanju od jednog sata, uz postupno hlađenje u peći.



Slika 18. Uranjanje čelične pločice u sol.

3.4. Karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel ZrO_2 filmova

U svrhu karakterizacije nanesenih sol-gel ZrO_2 filmova provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza provedena na uređaju za optičku emisijsku spektrometriju s tinjajućim izbojem (GD-OES) GDS 850A, Leco, u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.

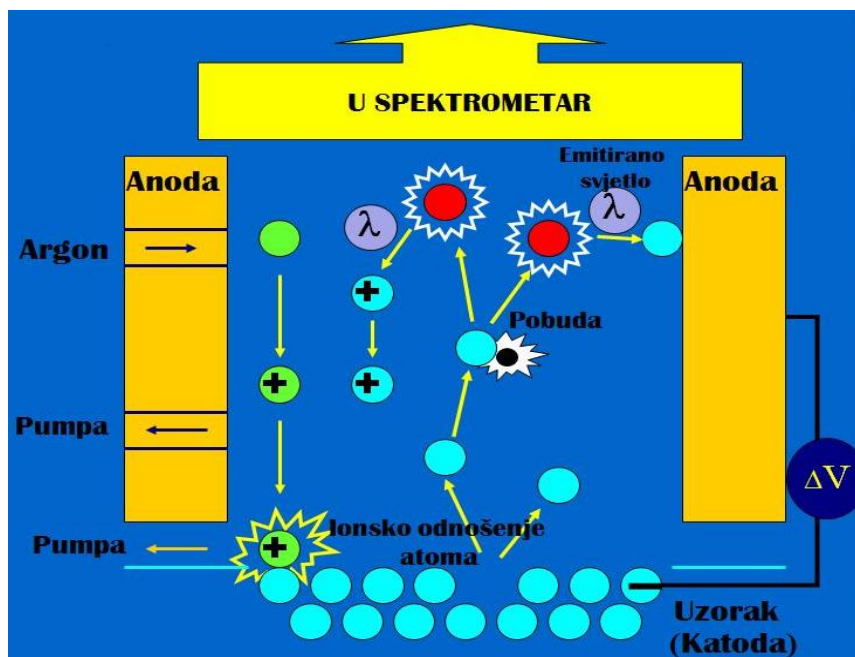
3.4.1. Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES)- kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP)

Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES - *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) primjenjuje se za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala, kemijskog sastava prevlake, debljine prevlaka, a isto tako služi i za kvantitativnu dubinsku profilnu analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala tj. za utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka. Na slici 19. prikazan je uređaj GDS 850A, Leco.

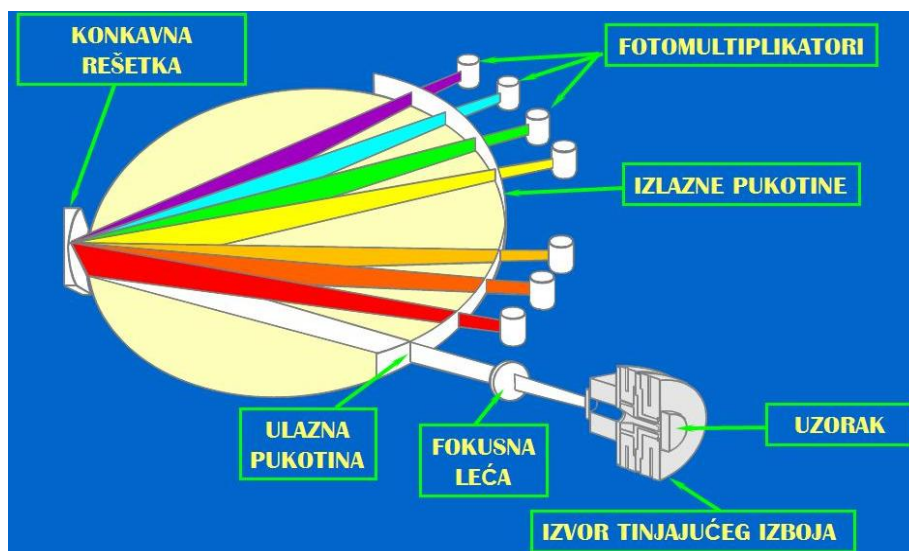


Slika 19. Uređaj za GDS-QDP analizu GDS 850A, Leco [89].

Kako bi se napravila analiza potrebno je pobuditi atome što se postiže tinjajućim izbojem, odnosno plazmom. Plazmu čini ionizirani plemeniti plin argon. Ionizirani plin skida sloj s površine ispitnog uzorka koji zatim disocira na atome te dalje slijedi pobuda tih atoma u plazmi. Elektroni u pojedinom atomu iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje tj. na viši energijski nivo, a nakon otprilike 10 ns, elektron se vraća u početno stanje tj. prelazi natrag na niži energijski nivo pri čemu se oslobađa energija koja se emitira u obliku svjetlosnog fotona (slika 20.). Ta energija, kao i valna duljina emitiranog svjetla, specifična je za svaki atom, odnosno kemijski element. Na taj način omogućena je identifikacija atoma. Intenzitet svjetla ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Svjetlost nastala u navedenom procesu prolazi kroz spektrometar i koristi se za analizu. Svjetlost najprije prolazi kroz primarnu pukotinu, zatim dolazi na rešetku i reflektira se pod određenim kutom koji ovisi o valnoj duljini te zatim prolazi kroz sekundarnu pukotinu na fotomultiplikator (slika 21.). Struja proizvedena u fotomultiplikatoru proporcionalna je količini emitiranog svjetla, koja je pak povezana s udjelom pojedinih elemenata.



Slika 20. Mehanizam pobude atoma uzorka kod GD-OES analize [18].



Slika 21. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [18].

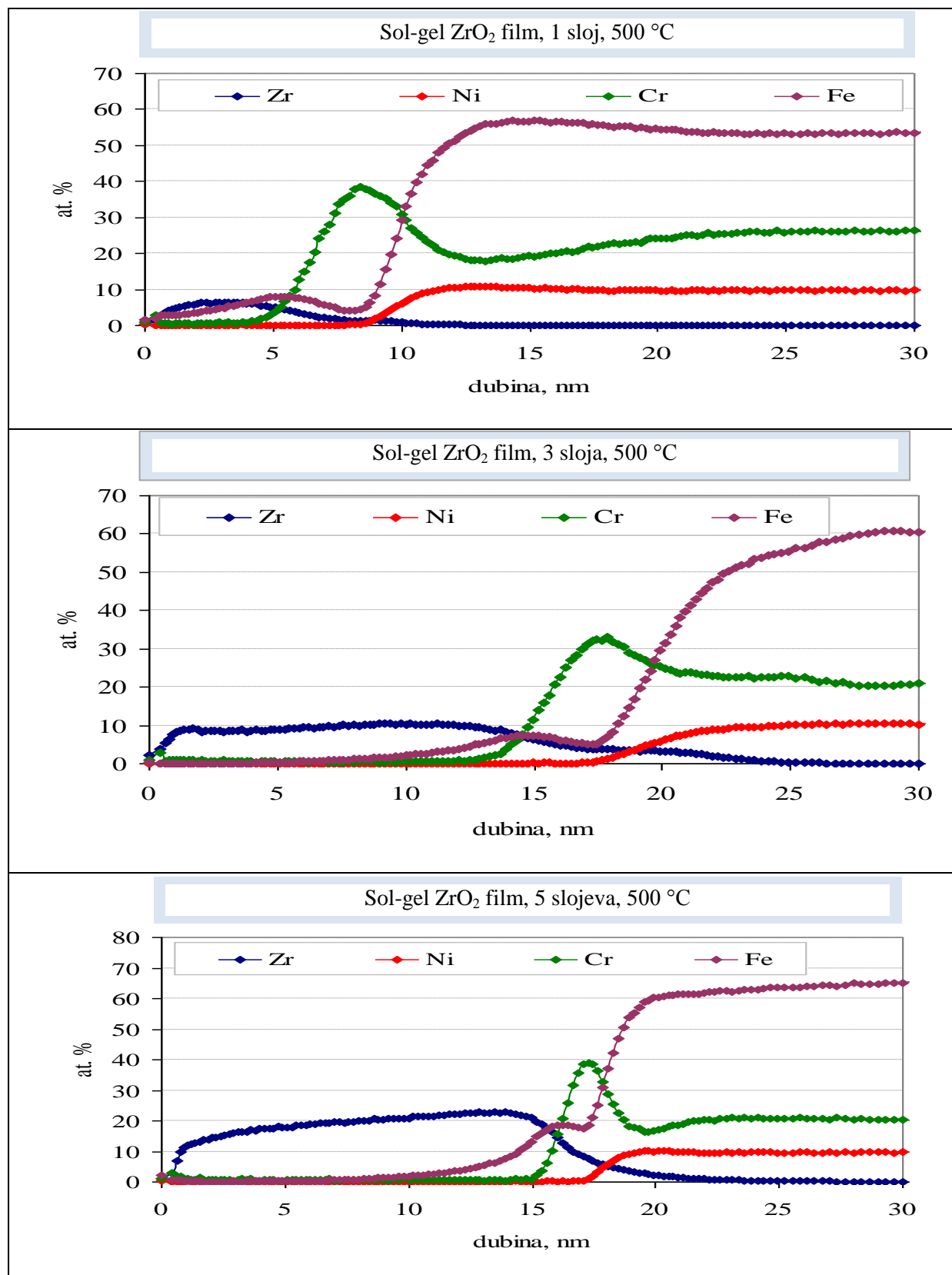
U spektrometru može biti postavljeno mnogo fotomultiplikatora sa sekundarnom pukotinom kako bi se istovremeno moglo analizirati veći broj elemenata u uzorku. Uzorak mora biti vodljiv, kako bi se mogao koristiti kao katoda.

Kako bi se mogli analizirati nepoznati uzorci, potrebna je analitička metoda koja daje korelaciju između udjela pojedinog elementa i mjerenog intenziteta. Iz tog razloga, potrebno je prije analize uređaj kalibrirati sa standardnim uzorcima čiji je kemijski sastav poznat i točno određen (u tu svrhu se koriste ili certificirani referentni materijali ili referentni materijali) [18].

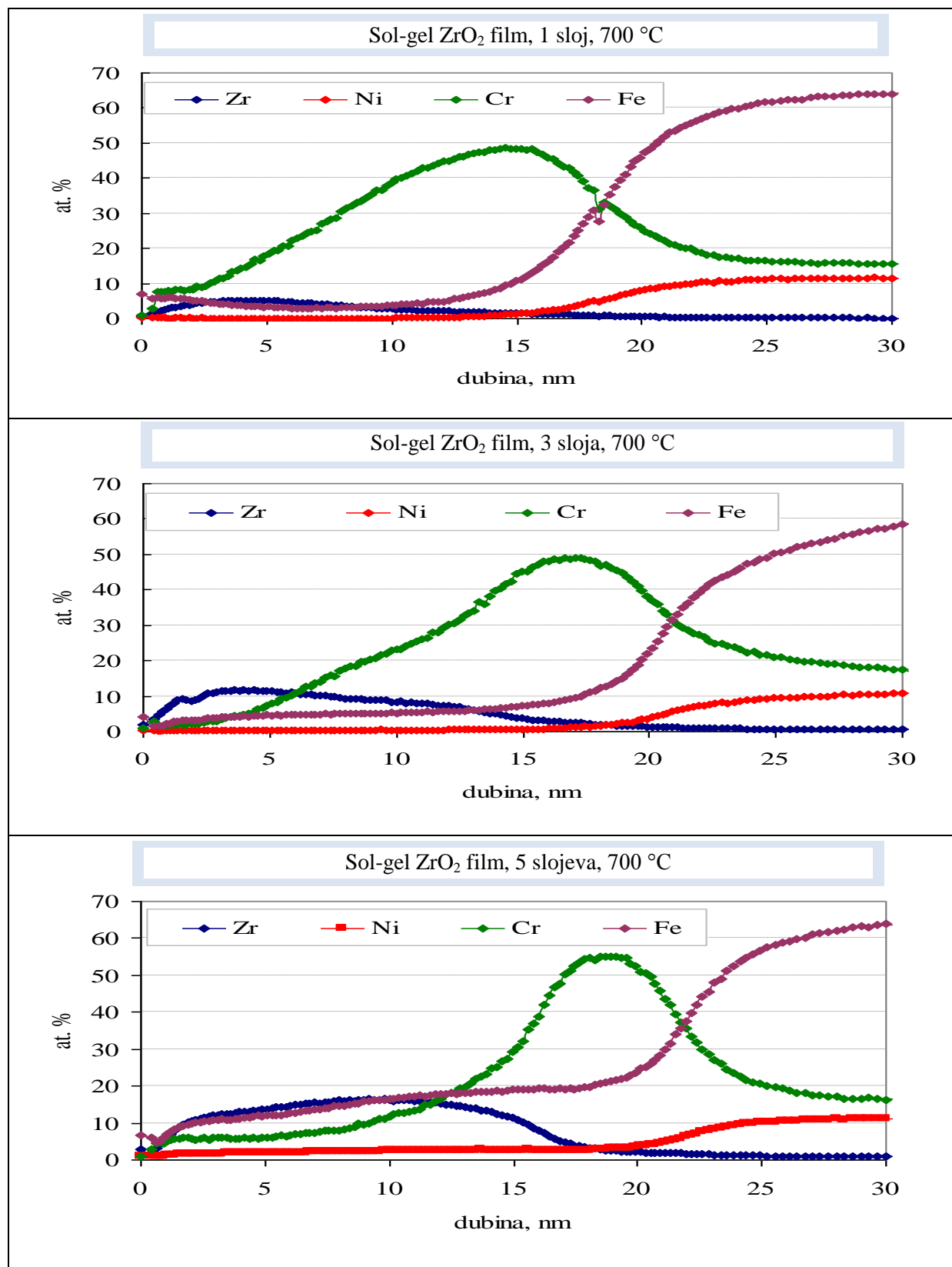
4. REZULTATI KVANTITATIVNE DUBINSKE PROFILNE ANALIZE

Optičkom emisijskom spektrometrijom s tinjajućim izbojem provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza šest uzoraka od nehrđajućeg čelika na koje su naneseni sol-gel ZrO_2 filmovi. Analizirani su uzorci s jednim, tri i pet slojeva ZrO_2 koji su bili kalcinirani pri 500 °C i pri 700 °C. Rezultati analize prikazani su slikama 11 i 12. Dijagrami pokazuju kako se atomski udjeli pojedinih kemijskih elemenata mijenjaju s udaljenošću od površine tj. dubinom (u nanometrima).

Dijagrami na slikama 22. i 23. prikazuju raspodjelu atomskih udjela kemijskih elemenata (cirkonija, željeza, kroma i nikla) po dubini, pri čemu su dijagrami za sve uzorke prikazani do iste udaljenosti od površine (30 nm) kako bi se lakše mogle kvalitativno usporediti debljine sol-gel filmova. U filmu nije određen sadržaj kisika (O) jer uređaj ne posjeduje fotomultiplikator za kisik.



Slika 22. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku: ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata o dubini (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 500 °C, etanol kao otapalo).



Slika 23. Kvantitativna dubinska profilna analiza sol-gel ZrO₂ filmova na nehrđajućem čeliku: ovisnost atomskih udjela pojedinih elemenata o dubini (broj slojeva: 1, 3 i 5; temperatura kalciniranja: 700 °C, propanolom kao otapalo).

Iz dijagrama je vidljiva prisutnost cirkonija na površini nehrđajućeg čelika kod svih analiziranih uzoraka, čime je potvrđeno da se na površini nalazi ZrO_2 film, te da su filmovi nanometarske debljine. Kisik nije određen zato što nismo imali fotomultiplikator za određivanje kisika. Na dijagramima se može uočiti i difuzijski sloj tj. dio prevlake u kojem su prisutni ne samo elementi prevlake već i elementi iz podloge (željezo, krom i nikal). Također se može uočiti da se porastom temperature kalciniranja povećava difuzija elemenata iz podloge (kroma i željeza) u film, a najveći porast difuzije je uočen za krom. Dubina difuzija kroma iz materijala podloge u film se smanjuje s porastom broja slojeva. Difuzija nikla iz osnovnog materijala (podloge) u film nije uočena ni s porastom temperature. Debljina filmova je određena iz presjecišta linija cirkona i nikla. Rezultati debljine filmova prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Debljina sol-gel ZrO_2 filmova za 1, 3 i 5 sloja te za temperaturu kalciniranja od 500 °C i 700 °C.

Uzorak	Temperatura kalciniranja	Broj slojeva	Debljina sloja, nm
ZrO_2 film	500 °C	1	8
ZrO_2 film		3	17
ZrO_2 film		5	18
ZrO_2 film	700 °C	1	15
ZrO_2 film		3	16
ZrO_2 film		5	17

Vidljivo je da debljina nanostrukturiranih sol-gel ZrO_2 filmova ovisi o broju uranjanja u sol tj. o broju nanesenih slojeva. S porastom broja uranjanja raste i debljina sol-gel filmova (tablica 4.). Najveći porast je zabilježen povećanjem broja slojeva s 1 na 3, dok porastom broja slojeva s 3 sloja na 5 slojeva debljina filmova neznatno se mijenja. Za filmove s 1 slojem debljina raste s porastom temperature, dok za filmove s 3 i 5 slojeva neznatno se mijenja s porastom temperature.

5. ZAKLJUČAK

Na pločice od nehrđajućeg čelika X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L), tehnikom uranjanja, nanese su nanostrukturirani sol-gel ZrO_2 filmovi s jednim, tri i pet slojeva koji su zatim kalcinirani pri 500 °C, odnosno 700 °C. Nakon priprave sola, nanošenja filmove i kalciniranja, provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP) filmove uporabom optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim izbojem (GD-OES). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- Debljina sol-gel ZrO_2 filmove raste s porastom broja slojeva. Najveći porast debljine je porastom broja slojeva s 1 sloja na 3 sloja, dok porastom broja slojeva s 3 na 5 slojeva porast debljine filma je vrlo mali (za obje temperature kalciniranja).
- Debljina filmove varira od 8 nm do 18 nm.
- Porastom temperature kalciniranja povećava se difuzija elemenata iz podloge (kroma i željeza) u film, a najveći porast difuzije je uočen za krom. Dubina difuzija kroma iz materijala podloge u film se smanjuje s porastom broja slojeva.
- Difuzija nikla iz osnovnog materijala (podloge) u film nije uočena ni s porastom temperature.

6. LITERATURA:

- [1] www.g2mtlabs.com/cost-of-corrosion, veljača 2014.
- [2] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, str. 167-187, Zagreb, 2005.
- [3] Shan, A. Y., Mohd T. I., Ghazi, Rashid, S. A.: *Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*, Applied Catalysis A: General, 389, str. 1-8, 2010.
- [4] Križan, I.: *Karakterizacija sol-gel TiO₂ filmova na staklenom supstratu – Diplomski rad*, poglavlje: Nanotehnologija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 17-19, Zagreb 2010.
- [5] Filetin, T., Grilec, K.: *Postupci modificiranja i prevlačenja-priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [6] Ljubas, D.: *Mogućnosti primjene magnetskih fotokatalizatora u tehnologiji pripreme pitke vode*, Doktorska disertacija, Zagreb, 2004.
- [7] Macan, J.: *Priprava hibridnih materijala za prevlake sol-gel procesom*, doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- [8] Filetin, T.: *Primjena nanomaterijala u tehnici*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, str 29-52, Zagreb 2005.
- [9] Stupnišek, M., Matijević, B.: *Pregled postupaka modificiranja i prevlačenja metala*, Zbornik savjetovanja „Suvremene tehnologije toplinske obradbe čelika“ Zagreb 1998, 41-50.
- [10] Dabić, P.: *Primjena sol-gel procesa za pripravu anorganskih materijala posebnih svojstava*, http://tkojetko.irb.hr/documents/5319_111.pdf, 25.06.2013.
- [11] Babić, Ž.: *Aerogelovi*, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>, 13.06.2013.
- [12] Vugrinčić, A., Levačić, L.: *Nanostrukturirani sol-gel TiO₂-ZrO₂ filmovi: priprava, karakterizacija i povećanje otpornosti na koroziju nehrđajućeg čelika*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2013.
- [13] Phani, A.R., Santucci, S.: *Protective space coatings for Ti, Al and Mg alloys: Nanoscale materials based on organically modified ceramics*, CNR-INFM CASTI Regional Laboratory at Department of Physics - University of L'Aquila, poster
- [14] www.nanolia.com, 22.6.2013.

- [15] Filetin, T., Kramer, I. – prijevod: *Tehnička keramika (Brevier Technische Keramik)*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 5-9, Zagreb, 2005.
- [16] Filetin, T., Kramer, I. – prijevod: *Tehnička keramika (Brevier Technische Keramik)*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 16, Zagreb, 2005.
- [17] Filetin, T., Kramer, I. – prijevod: *Tehnička keramika (Brevier Technische Keramik)*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, str. 19-21, Zagreb, 2005.
- [18] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.